



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	中性溶液における鉄のアノード不働態皮膜成長過程に及ぼすアニオンならびにカチオンの効果
Author(s)	能登谷, 武紀; Notoya, Takenori; 佐藤, 教男 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 53, 45-52
Issue Date	1969-03-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40945
Type	departmental bulletin paper
File Information	53_45-52.pdf



中性溶液における鉄のアノード不働態
皮膜成長過程に及ぼすアニオン
ならびにカチオンの効果*

能登谷 武紀**

佐藤 教男***

(昭和43年9月17日受理)

The Effect of Anions and Cations
on the Kinetics of Anodic Oxide Film Growth
on Iron in Neutral Solution

Takenori NOTOYA

Norio SATO

(Received September 17, 1968)

Abstract

The growth kinetics of anodic oxide film on iron in neutral solutions were examined using electrochemical techniques to examine the effect of anions and cations. The growth rate observed by galvanostatic and potentiostatic oxidations was analysed in the form, $i = k \exp(\beta E - Q_T/B)$, leading to $E = E' + KQ_T$, the polarization potential at constant growth rate, and $i = A \exp(-Q_T/B)$, the growth rate at constant potential, where i is the growth rate, E the potential, Q_T the film thickness, and where k , β , B , and K are constants.

Kinetic parameter K was found to change depending on the kind of anions in the order, $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^- > \text{ClO}_4^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{BO}_3^{3-}$, while kinetic parameter B was ordered $\text{ClO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^- > \text{BO}_3^{3-}$. We found no effect of cations on the growth kinetics, the cations examined were Li^+ , K^+ , Na^+ and Ca^{++} .

1. はじめに

著者の一人は、先に硝酸系中性溶液における鉄のアノード不働態皮膜成長過程について報告した^{1)~3)}。その中で、この皮膜成長過程には、初期過程と定常成長過程があること、更にこれらの過程は酸素発生過程の前段階であることを明らかにした⁴⁾。また、定常成長過程において、この皮膜は定電位的に数10時間熟成した後も、対数則に従って成長することが見出され

* 本研究の一部は金属学会(1967.札幌)にて発表。

** 冶金工学科第五講座

*** 理学第二講座

た³⁾。定常成長過程における皮膜成長速度 i は次式で表わされる。

$$i = k' \exp(\beta E - Q_T/B) \quad (1)$$

ここで、 E は電極電位、 Q_T は皮膜厚さ、 k' 、 β および B は定数である。定電流条件下においては、電位は皮膜の厚さに比例する。

$$E = E' + KQ_T \quad (2)$$

一方、定電位条件下では、

$$i = A \exp(-Q_T/B) \quad (3)$$

ここで i は皮膜成長速度、 A は電位と共に増大する定数、 B は電位に依存しない定数である。

本研究は中性溶液中の鉄のアノード不働態皮膜の性質や構造に関する基礎的データを得る目的で、鉄の不働態皮膜成長過程に及ぼすアニオンならびにカチオンの影響を定電位法および定電流法を用いて追跡した。金属の溶解速度に及ぼすアニオン効果およびカチオン効果については、いくつかの報文^{5)~8)}がみられるけれども、皮膜成長過程に及ぼすアニオン効果あるいはカチオン効果に関する報文は、殆んど見当たらない。

2. 実験方法

本実験に用いた電気化学的手法は、前報^{1),2),4)}と殆んど同じものである。測定回路は主に定電位装置と定電流装置から成り、切換えスイッチにより両者を交互に使用出来る。鉄試片には、高純度カルボニル鉄板 [C 0.0016, P 0.003, Si 0.015, Al 0.002, Ni <0.513, Mo 0.036, Cr 0.001, 表面積約 10 cm² (50×10×1 mm)] を用いた。溶液は、0.15 N 硼酸ナトリウム～硼酸混合液 (pH=8.42) を基本溶液とした。この他に、酢酸イオン CH₃COO⁻、過塩素酸イオン ClO₄⁻、硝酸イオン NO₃⁻、磷酸イオン PO₄⁻ あるいは硫酸イオン SO₄⁻ を含む各種の 0.15 N 溶液 (pH=8.42) をこれらのアニオンのナトリウム塩から調製した。又、これと同様に、0.15 N のリチウムイオン Li⁺、ナトリウムイオン Na⁺、カリウムイオン K⁺ およびカルシウムイオン Ca⁺⁺ を含む各々の溶液 (pH=8.42) をこれらのカチオンの硼酸塩から調製した。電解セルおよび上記電解液は、常に高純度窒素ガスで飽和され、その温度は、25±1°C に保持された。また、電極電位は、全て飽和甘汞電極に照合して測定した。本実験に用いた電解槽および貯液槽を Fig. 1 に示す。

先ず、試片は氷酢酸系溶液中で電解研磨 (15°C, 1 分間, 5 mA/cm²) 後、基本溶液中でカソード還元処理を施し、空気中で生成した酸化皮膜をほぼ完全に除去した。次に、試料を基本溶液中で定電位装置によって、0.0 V で 1 時間、予備酸化処理を行なった後、数回アニオンを含む試験液で試料を洗滌した。そして、基本溶液とアニオンを含む試験溶液とを置換した。次いで、試料表面におけるアニオンが吸着平衡に達するように、0.0 V で 1 時間、この溶液中に保持した。以上の手続きを経た後、定電流的皮膜成長を調べるために、試料に一定のアノード電

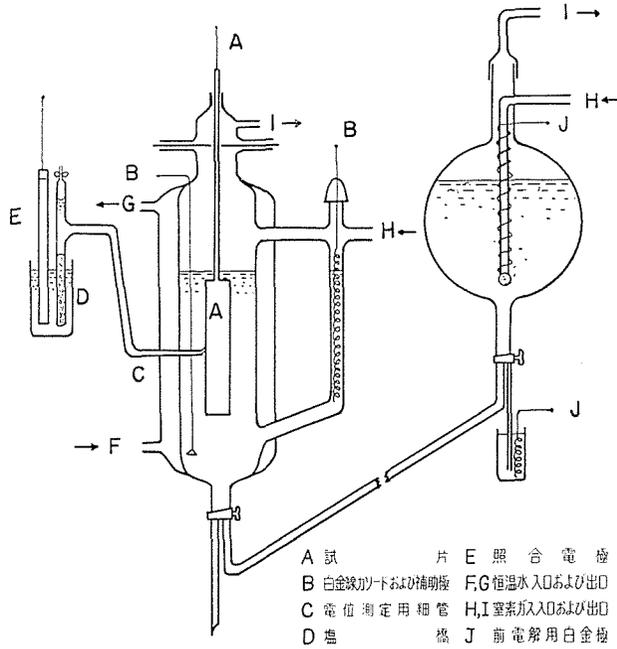


Fig. 1. 電解セル

流を与え、その際の電位の経時変化を追跡した。一方、定電位皮膜成長の場合には、試料に一定の電位差を与え、その際の電流の経時変化を追跡した。なお、溶液中の鉄イオンの分析は、O-フェナントロリン法を用いた。

3. 結果ならびに考察

3-1. 定常アノード分極曲線

Fig. 2 に基本溶液中の鉄の定常アノード分極曲線を示す。この電位～電流曲線は電位設定

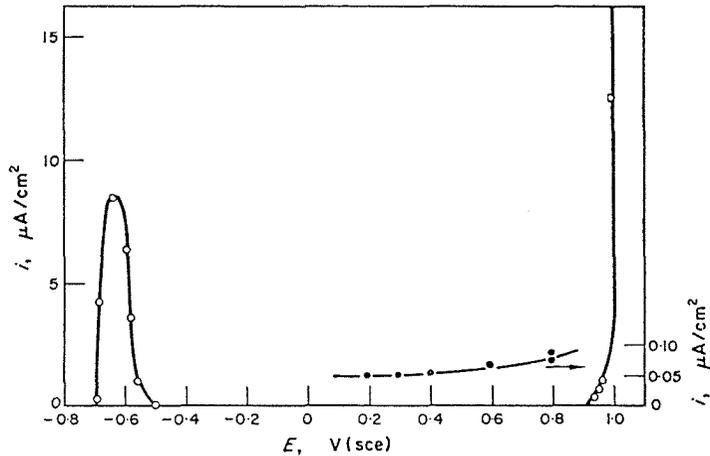


Fig. 2. 鉄の定常アノード分極曲線

後1時間後の定常アノード電流値を電位に対してプロットしたものである。0.0 V から +0.80 V までの電位域において、1時間後の電流値は、 $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下になったけれども皮膜は成長している。約 +0.90 V 以上の電流の急激な上昇は、皮膜成長および酸素発生反応によるものである。又、0.0 V から +0.80 V の電位域でアノード酸化を行なっても、溶液中に鉄イオンがみとめられないことから、この際に流れるアノード電流の積分値は生成した皮膜量に相当する。

3-2. アニオンを含む溶液中での定電流皮膜成長

予め基本溶液中で 0.0 V × 1 hr の不動態化処理を行なった後、溶液を置換し、一種のアニオンを含む試験溶液中で、0.0 V × 1 hr の酸化処理後、試料に $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ のアノード電流を与えると、電位は (2) 式に従って、アノード方向へ上昇した。5 種のアニオン溶液について、定電流皮膜成長を行なった結果を Fig. 3 に示す。

この定電流皮膜成長過程において、 BO_3^- 中の $E \sim t$ 曲線は極めて再現性がよいけれども、他のアニオン中では、 $E \sim t$ 曲線に次に示す程度のバラツキ (最大値) が見られた。又、 C_2O_4^-

SO_4^-	$\pm 85 \text{ mV}$	NO_3^-	$\pm 29 \text{ mV}$
CH_3COO^-	± 71	C_2O_4^-	± 17
ClO_4^-	± 59		

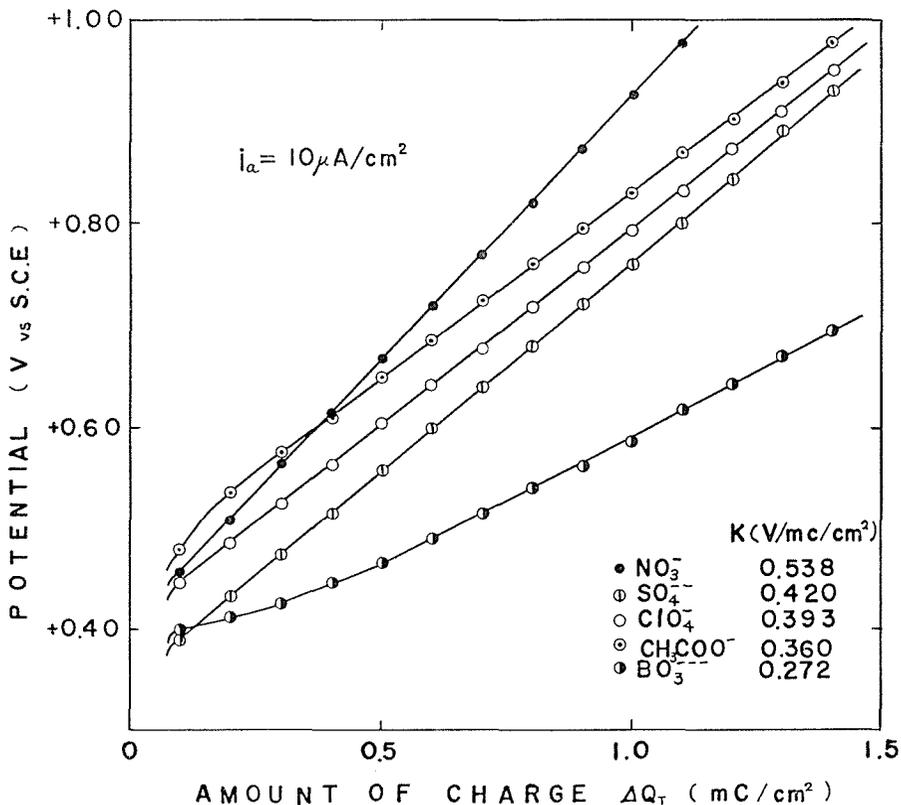


Fig. 3. 定電流アノード皮膜成長過程に及ぼすアニオンの影響

は、鉄酸化物を良く溶解することが知られており、本実験においても、多量の溶出鉄イオン (1.075 mg/l) (電位設定 0.0 V×1hr 後、アノード酸化 10 μ A/cm²) が検出された。このイオンを除く他のアニオンを含む溶液中では、溶出鉄イオンの量は、0.001 mg/l 以下であった。

各々のアニオンが皮膜成長に及ぼす影響は、見掛けの皮膜抵抗である $E \sim t$ 曲線の勾配 K によって表わしうる。 K は、 NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- , CH_3COO^- , BO_3^{3-} の順に小さくなり、例えば NO_3^- を含む試験溶液では K が 0.54 V/m C/cm² であり、 BO_3^{3-} を含む試験溶液では K が 0.26 V/m C/cm² 程度であった。この序列は、酸性溶液における不銹鋼の不働態皮膜の安定性に及ぼすアニオンの影響に関して得られた序列と類似している。即ち、1つのアニオンを含む溶液中において孔食発生の誘導期間は、 SO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_4^- , CH_3COO^- の順に短いことが実験的に確かめられた¹⁰⁾。また、この中性溶液中の K の値の順序は、鉄とこれらのアニオンとの化合物の安定度定数の順序 (PO_4^{3-} , NO_3^- , ClO_4^- , CH_3COO^- , SO_4^{2-} , BO_3^{3-} の順に大である⁹⁾) とは、必ずしも一致しなかった。 $E \sim t$ 曲線において、電位が直線的に増加した後に plateau を示す。これは、主に酸素発生反応によるものであるけれども、この plateau の電位は、各々のアニオンによって異なり、基本溶液中では、約 +0.96 V であった。これに対し NO_3^- を含む試験溶液中では、+1.20 V, CH_3COO^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} を含む試験溶液中では、+1.10 V であった。各々のアニオンは、金属表面への吸着性の違いによって、吸着したアニオンが酸素発生反応の過電圧を変えるため、plateau の電位は、各アニオン溶液によって異なるものと思われる。

3-3. アニオンを含む試験溶液中での定電位皮膜成長

定電位法による皮膜成長過程の測定結果は、いずれのアニオン溶液中でも、定電流法で得られたものより再現性は良かった。Fig. 4 はその一例で、基本溶液中で予備酸化した後、一種のアニオンを含む溶液中において、0.0 V で1時間保持し、更に、試料に +0.80 V の電位差を与えた際の電流値の変化を示したものであり、この電流値の積分値は、上述の如く生成した皮膜量に相当する。この皮膜成長過程から得られた (3) 式のパラメーター $2.303 B$ の値は、 ClO_4^- , NO_3^- , CH_3COO^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , BO_3^{3-} の順に小さく、例えば、 ClO_4^- を含む試験溶液中では 0.84 mC/cm² であり、基本溶液中では、0.58 mC/cm² 程度であった。この順序は、定電流法で得られた K の値の序列とやや異なる。このうち BO_3^{3-} と SO_4^{2-} を比較すると、一定皮膜量における皮膜成長速度は、 BO_3^{3-} 溶液中の方が SO_4^{2-} 溶液中より約 10 倍以上大きく、 SO_4^{2-} 溶液は、 BO_3^{3-} 溶液より皮膜形成反応に対する抑制作用が強いという結果になる。しかし、空気開放下における中性 SO_4^{2-} 溶液中および BO_3^{3-} 溶液中で、不働態化した鉄試片を6カ月間浸漬した結果、 BO_3^{3-} 溶液中では殆んど錆は生ぜず、 SO_4^{2-} 溶液中の試片はかなり腐食が進行していた。更に、鉄の溶解に際して、 SO_4^{2-} は BO_3^{3-} に比較するとより大きな腐食性を示す。例えば、基本溶液に硫酸ナトリウムを加えた中性溶液中の鉄の非定常アノード分極曲線において、活性溶解のピーク電流 (i_{crit}) は、 SO_4^{2-} 濃度が高い程大きく、 SO_4^{2-} 濃度 0.1 N 溶液および 0.2 N 溶液では、 SO_4^{2-} を含まない溶液のそれぞれの各々 1.7 倍および 2.1 倍大であった。即ち、 SO_4^{2-} 濃度 0.1 N 当りアノード電

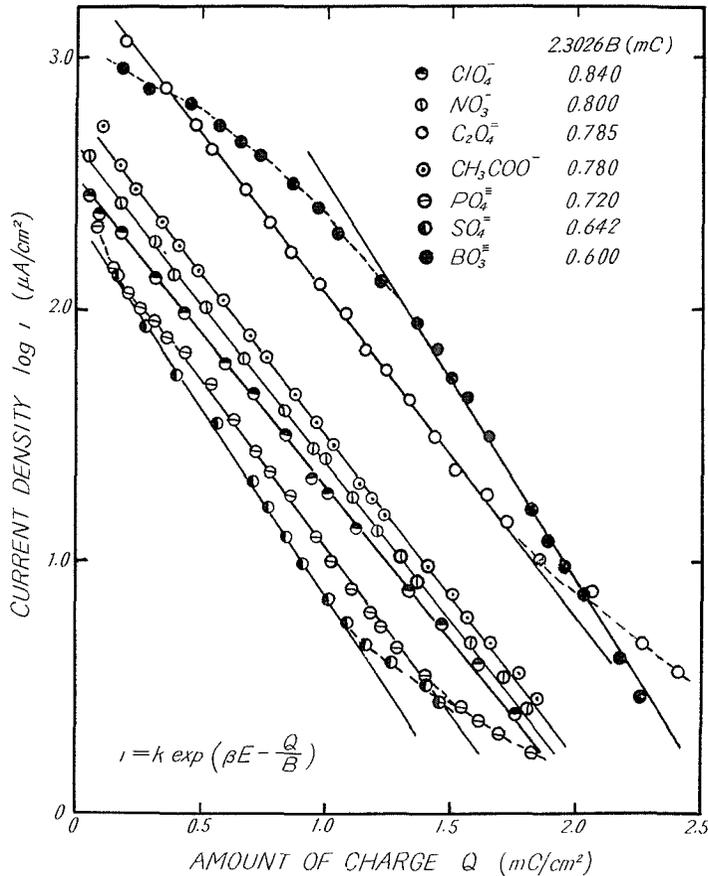


Fig. 4. 定電位アノード皮膜成長過程に及ぼすアニオンの影響

流は $250 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 増大した。Florjanovich ら⁸⁾は、酸性硫酸溶液中の鉄の溶解に対する pH と SO_4^{2-} 濃度依存性から $[\partial \log i / \partial (\text{pH} + \log a_{\text{SO}_4^{2-}})] = 1$ なることを実験的に証明した。

硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) は、冷却水に添加する腐食抑制剤の成分の一つとして使われている¹¹⁾。これは、 BO_3^{3-} を含む溶液中で生成した皮膜は、 SO_4^{2-} や ClO_4^- を含む溶液中のそれより安定なものが得られることによるものであろう。又、硼酸イオンの腐食抑制作用は、ホウ素のポリメリゼーションを起しやすい性質と関係があるのかも知れない。 SO_4^{2-} および BO_3^{3-} の腐食作用における差異に関する詳細な検討は今後の研究にまたなければならない。尚、 SO_4^{2-} や、 ClO_4^- を含む溶液中におけるアノード不働態皮膜の定電流還元曲線には、基本溶液中で顕著にみとめられる -0.70 付近の屈曲がみとめられないことから、従来 Fe_3O_4 の還元¹²⁾ と考えられているこの屈曲は、溶液中に存在するアニオンの影響により不明瞭になることが解った。

3-4. カチオンを含む溶液中における定電流皮膜成長

種々のカチオン (Li^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+}) のうち一種のカチオンを含む溶液中における定電流皮膜成長の $E \sim Q_T$ 曲線を Fig.5 に示す。図から明らかなように、いずれのカチオン試験溶

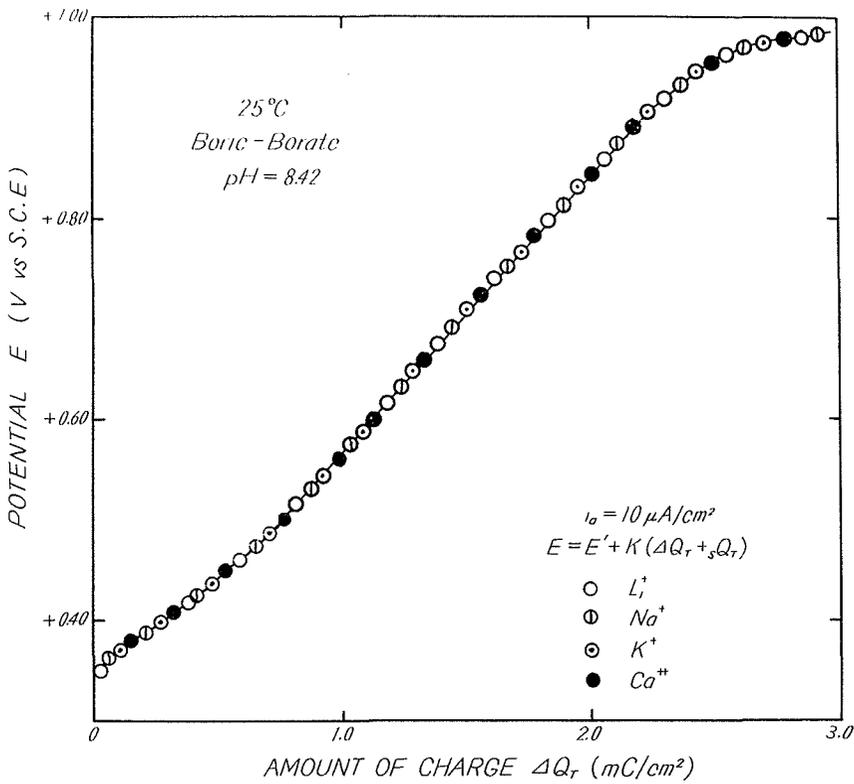


Fig. 5. 定電流アノード皮膜成長過程に及ぼすカチオンの影響

液においてもほぼ同一の K の値を示し、カチオンによる差異はみとめられなかった。

4. 総 括

中性溶液中の鉄のアノード皮膜成長過程に及ぼすアニオンならびにカチオンの影響を電気化学的に追跡した。定電流法および定電位法によって得られた皮膜成長速度は次式で示される。

$$i = k \exp\left(\beta E - \frac{Q_r}{B}\right)$$

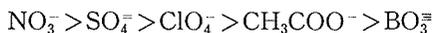
又、定電流条件における電位変化は次式で示される。

$$E = E' + KQ_r$$

一方、定電位条件下の電流は次式で示される。

$$i = A \exp(-Q_r/B)$$

ここで、 i は皮膜成長速度、 E は電極電位、 Q_r は皮膜厚、 k 、 β 、 B および K は定数である。速度論的パラメーター K はアニオン種に依存し



の順であった。一方、速度論的パラメーター B は、



の順であった。又、皮膜成長過程に及ぼす4種のカチオン (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) の影響は殆んどみとめられなかった。

文 献

- 1) N. Sato and M. Cohen.: J. Electrochem. Soc, **111**, 512, 519, 624 (1964).
- 2) N. Sato: Electrochim. Acta, **12**, 1135 (1967).
- 3) N. Sato and T. Notoya: J. Electrochem. Soc, **114**, 585 (1967).
- 4) 能登谷武紀・佐藤教男: 電気化学, **35**, 409 (1967).
- 5) V. K. Gouda, M. G. A. Khedr and A. M. Shames EL Din: Corrosion Science, **7**, 221 (1967).
- 6) 浅井 治・川島夏樹: 電気化学, **34**, 201 (1966).
- 7) Ya, M. Kolotyркиn: Ist International Congress on Metallic Corrosion, p. 10 (1961).
- 8) G. M. Florianovich, L. A. Sokolova and Ya. M. Kolotyркиn Electrochim. Acta, **12**, 878 (1967).
- 9) L. G. Sillen: "Stability Constants of Metalion Complexes". The chemical Society, Burlington Hoves, London (1964).
- 10) 林 繁: 北海道大学工学部, 昭和40年度, 修士論文.
- 11) H. H. Uhlig: "Corrosion and Corrosion Control". John Wiley and Sons. Inc. (1963).
"腐食反応とその制御", 岡本剛・松田誠吾・松島巖共訳, 産業図書出版, p. 220 (1967).
- 12) M. Nagayama and M. Cohen: J. Electrochem. Soc, **109**, 781 (1962).